

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
Кафедра геологии нефти и газа
Научно-исследовательская лаборатория «Внутрипластовое горение»

А.Е. Чемоданов, А.В. Вахин, С.А. Ситнов, Д.А. Феокистов

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ И МЕТОДЫ ЕГО ИЗУЧЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Казань 2018

Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии Института геологии и нефтегазовых технологий Казанского приволжского федерального университета
Протокол №4 от 23 марта 2018 г.

Рецензент:

доктор г.-м. наук, профессор В.П. Морозов

Чемоданов А.Е.

Групповой состав нефти и методы его изучения / А.Е. Чемоданов, А.В. Вахин, С.А. Ситнов, Д.А. Феоктистов – Казань: Казанский федеральный университет, 2018. – 21 с.

Данное пособие составлено для бакалавров и магистров направления «Геология», профиля подготовки «Геология и геохимия нефти и газа». В пособии представлена информация о групповом составе нефти и основных методах его изучения, которые можно применить при выполнении профильных выпускных работ.

Казанский федеральный университет, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| Хроматография. Основы метода и общие понятия..... | 5 |
| Общая схема SARA-анализа и характеристика нефтяных фракций..... | 7 |
| Практическая работа №1. Проведение SARA-анализа нефти методом жидкостно-адсорбционной хроматографии..... | 10 |
| Газовая хроматография как важнейший метод исследования в нефтехимии и геохимии | 13 |
| Практическая работа №2. Исследование насыщенной фракции нефти методом газожидкостной хроматографии..... | 18 |
| Список литературы..... | 21 |

ВВЕДЕНИЕ

Сырая нефть представляет собой многокомпонентную смесь большого числа химических соединений разнообразной природы с преобладанием углеводородов. Успешное исследование химического состава нефти возможно лишь при условии использования надежных методов разделения её на группы химически однородных соединений. Одной из простых и широко применяемых схем разделения нефти на компоненты в лабораторных условиях является SARA-анализ. Данный метод основан на разделении нефти на четыре аналитические группы соединений: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (saturates, aromatics, resins, asphaltenes – SARA). Такие группы однородных соединений называются фракциями, но их не следует путать с фракциями, получаемыми в результате перегонки нефти, при которой разделение происходит за счёт различий в температуре кипения компонентов. При SARA-анализе разделение осуществляется вследствие различий в растворимости, полярности и сорбционной активности соединений, входящих в состав нефти.

В качестве основного метода проведения группового анализа нефти применяется хроматография. Хроматография является одним из самых распространенных физико-химических методов исследования не только в нефтехимической, но и в большинстве других отраслей промышленности. Кроме разделения нефти на группы компонентов, хроматография применяется в качестве основного метода изучения компонентного состава насыщенной и ароматической фракций.

В данном пособии изложены основы хроматографии, её роль в нефтехимии и геохимии, подробно описана методика проведения SARA-анализа нефти, а также приведены методы исследования некоторых нефтяных фракций.

ХРОМАТОГРАФИЯ. ОСНОВЫ МЕТОДА И ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

Хроматография – метод разделения, анализа и физико-химических исследований, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами: подвижной и неподвижной.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы хроматографию подразделяют на газовую или жидкостную. Подвижную фазу в газовой хроматографии называют **газом-носителем**, а в жидкостной – **элюентом**.

Газовая хроматография, в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы подразделяется на газоадсорбционную и газожидкостную.

Жидкостная хроматография, в свою очередь, также может быть жидкостно-адсорбционной или жидкостно-жидкостной.

Схематичное представление указанной классификации с примерами приведено на рис. 1.

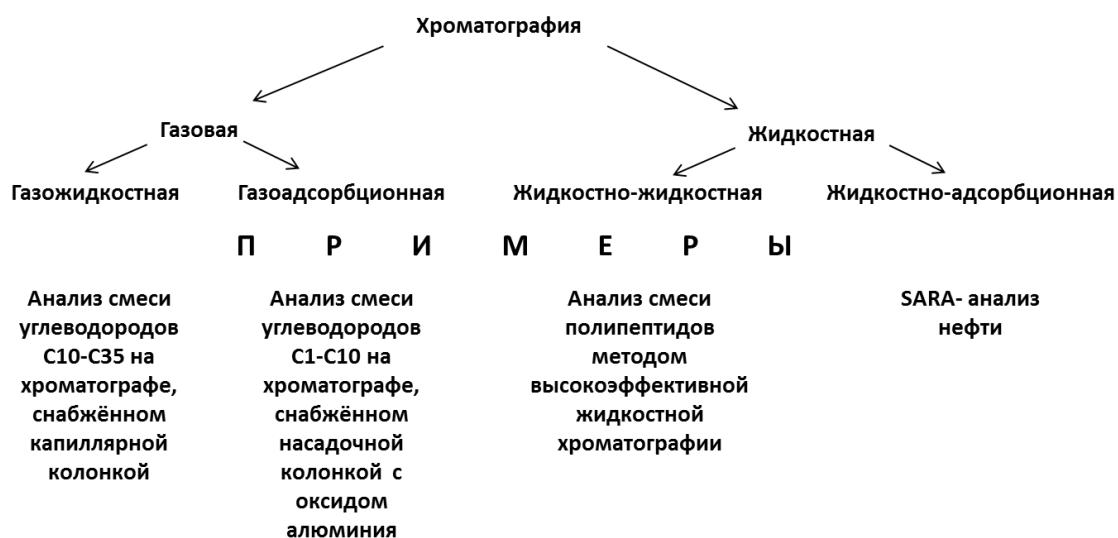


Рис. 1. Упрощенная схема классификации хроматографических методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

Процесс хроматографирования начинается со стадии ввода разделяемой смеси веществ в хроматографическую колонку. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по колонке с потоком газа-носителя или элюента. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между подвижной и неподвижной фазами, то есть компоненты смеси селективно задержива-

ются на неподвижной фазе. Компоненты, которые хуже задерживаются на неподвижной фазе, выходят из колонки в первую очередь, а те которые лучше – после них. Таким образом, при достаточной длине колонки можно добиться полного разделения смеси на компоненты. После выхода из колонки, вещества регистрируются детектором, либо собираются отдельными частями без регистрации.

В следующих главах показано применение хроматографии как для разделения нефти на фракции, так и для компонентного анализа насыщенной и ароматической фракций.

ОБЩАЯ СХЕМА SARA-АНАЛИЗА И ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Классический SARA-анализ нефти может быть проведен различными методами. Одна группа методов включает использование хроматографической колонки, заполненной твердым сорбентом, и соответствующих растворителей. Из нефти сначала осаждают асфальтены, а оставшиеся компоненты разделяют на хроматографической колонке и элюируют растворителями. Другая группа методов предполагает использование высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) или тонкослойной хроматографии (ТСХ) с пламенно-ионизационным детектором. Эти методы имеют ряд преимуществ перед жидкостно-адсорбционной хроматографией, например, более быстрое время анализа, либо возможность частичной автоматизации, однако для их осуществления необходимо наличие дорогостоящего лабораторного оборудования.

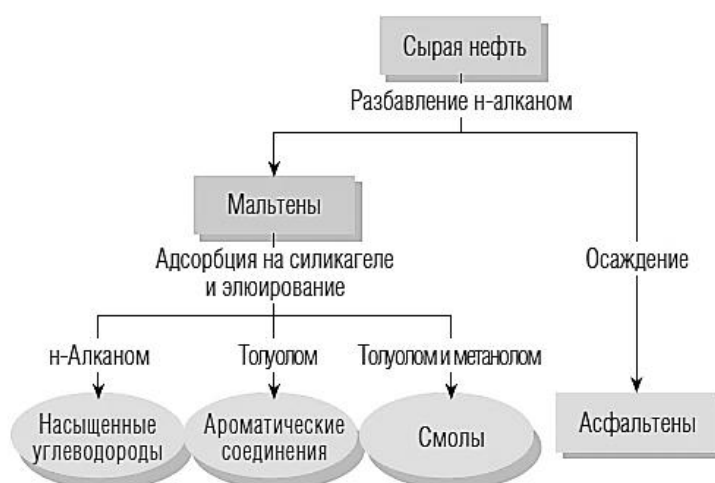


Рис. 2. Общая схема SARA-анализа нефти

Классическая схема SARA-анализа включает в себя (рис.2):

- осаждение асфальтенов, путём разбавления нефти большим количеством растворителя;
- выделение насыщенных углеводородов;
- выделение ароматических углеводородов;
- выделение смол.

Насыщенные углеводороды: алканы – неполярные алифатические соединения с прямой и разветвленной цепью, а также циклоалканы элюируют, как правило, алифатическими растворителями, в качестве которых применяют гексан, гептан или изооктан. Насыщенные углеводороды сырой нефти могут включать в себя газообразные алканы $C_1 - C_4$, жидкие алканы $C_5 - C_{16}$, которые составляют основную массу жидких фракций нефти, и твердые алканы, называемые также парафинами, молекулы которых содержат прямые углеродные цепочки C_{17} и выше.

Ароматические соединения: циклические органические соединения, включающие в себя бензол и его структурные производные. Большинство ароматических структур могут содержать алкильные цепи, нафтендовые кольца, а также дополнительные ароматические кольца. Ароматические углеводороды классифицируют как моно-, ди-, три- и поли-ароматические в зависимости от количества ароматических колец, присутствующих в молекуле. Ароматические соединения в процессе жидкостно-адсорбционного разделения нефти извлекают бензолом или толуолом.

Смолы: высокомолекулярные компоненты нефти, состоящие из полярных молекул, содержащих гетероатомы, такие как азот, кислород и сера. Основными структурными элементами молекул смол являются конденсированные циклические системы, в состав которых входят ароматические, циклоалкановые и гетероциклические кольца, которые имеют по несколько алифатических, циклических заместителей в цикле. Смолы имеют с асфальтенами некоторые общие характеристики и вместе с тем более высокое отношение H/C , - 1,2-1,7 (для асфальтенов данный показатель составляет 0,9-1,2). При SARA-анализе смолы десорбируют с твердого носителя, как правило, спирто-толуольной смесью.

Асфальтены: более высокомолекулярные соединения в сравнении со смолами. Фракция асфальтенов содержит большую долю гетероатомов (кислорода, серы, азота), и металлоорганических компонентов (например, ванадия или железа), содержащихся в сырой нефти. Структура асфальтенов была предметом многих исследований, но в настоящее время полагают, что асфальтены состоят

из полициклических ароматических кластеров, с различными замещенными алкильными боковыми цепями. Асфальтены являются твердой фазой в нефтяных дисперсных системах. Они растворимы в ароматических растворителях, таких как толуол и бензол, но не растворимы в алифатических растворителях и при сильном разбавлении нефти способны к агрегации и выпадению в осадок. Молекулярную массу молекул асфальтенов трудно измерить из-за их тенденции к самоагрегации, но полагается, что их молекулярный вес находится в диапазоне 500-2000 г/моль.

Практическая работа №1

ПРОВЕДЕНИЕ SARA-АНАЛИЗА НЕФТИ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНО-АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы

Получить практические навыки в проведении адсорбционной колоночной хроматографии методом SARA-анализа для определения входящих в состав нефти групп соединений.

Ход работы

Осаждение асфальтенов

Плоскодонную колбу, вместимостью 250 см³, взвешивают на лабораторных весах, после чего помещают в неё шпателем около 1 г нефти, и снова взвешивают. Далее в колбу наливают 40 мл гексана, перемешивают полученную смесь на магнитной мешалке в течение 1 часа и оставляют колбу в темном месте на 12-16 часов. Осажденные частицы асфальтенов отфильтровывают с помощью бумажного фильтра «Синяя лента». Фильтрат, представляющий собой раствор мальтенов в гексане, собирают в круглодонную колбу.

Разделение мальтенов

Для проведения разделения мальтенов собирают установку, изображенную на рис. 3.

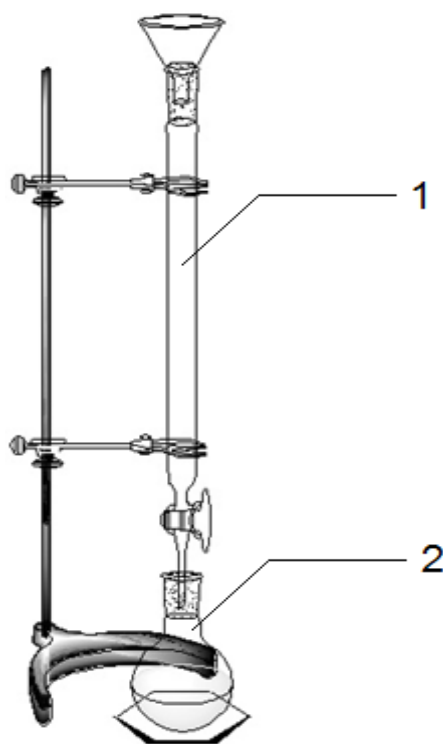


Рис. 3. Установка для проведения SARA-анализа методом жидкостно-адсорбционной хроматографии: 1 - хроматографическая колонка, 2 – колба-приемник.

Хроматографическая стеклянная колонка (20 × 500 мм) заполняется адсорбентом – нейтральным оксидом алюминия, предварительно прокаленным при температуре 450 °С в течение 3 ч. Колонку закрепляют в штативе, как показано на рисунке и заливают в нее гексан (около 50 мл) для предварительного смачивания адсорбента. Далее в колонку заливают раствор мальтенов и последовательно элюируют фракции различными растворителями, в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Растворители для разделения мальтенов

| Наименование фракции | Элюент | Количество элюента, мл |
|-----------------------|--|------------------------|
| Насыщенная фракция | Гексан | 200 |
| Ароматическая фракция | Толуол | 150 |
| Смолы | Смесь толуола и этанола в объемном соотношении 1:1 | 150 |

Каждую фракцию собирают в заранее взвешенную колбу и далее отгоняют растворитель с помощью ротационного испарителя до постоянной массы. Колбу с фракциями взвешивают на весах и рассчитывают их содержание на навеску нефти по формуле:

$$\% X = A \cdot 100 / B, \text{ где}$$

X - процентное содержание фракции в нефти;

A- масса фракции, г;

B-масса навески нефти, г.

Контрольные вопросы

1. Что означает термин «сырая нефть»?
2. Какова сущность адсорбционной колоночной хроматографии?
3. Каким образом осуществляется SARA - анализ?
4. Какие химические соединения входят в состав каждой нефтяной фракции (насыщенной, ароматической, смол, асфальтенов)
5. За счет чего осуществляется разделение входящих в состав нефти соединений?

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК ВАЖНЕЙШИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ В НЕФТЕХИМИИ И ГЕОХИМИИ

В настоящей главе более подробно рассмотрены углеводороды, содержащиеся в насыщенной и ароматической фракциях, выделенных в результате SARA-анализа нефти, а также их изучение методом газовой хроматографии.

Как известно, главной составляющей любой нефти являются углеводороды. Согласно органической теории происхождения нефти, в процессе осадконакопления органического вещества, происходит его постепенное преобразование. При этом биологические молекулы сложного строения постепенно распадаются с образованием низкомолекулярных соединений, подавляющее большинство которых составляют углеводороды. Образующиеся углеводороды могут быть разделены на две группы: хемофоссилии или биомаркеры, обладающие строением, характерным для исходных биологических молекул и преобразованные углеводороды, которые его утратили в процессе осадконакопления.

Роль хемофоссилий в геохимии трудно переоценить. Их высокая концентрация является доказательством биоорганической природы нефтей. Кроме того, на основании некоторых биомаркерных показателей формулируются выводы об условиях осадконакопления, об источниках образования тех или иных месторождений, о степени биodeградации нефтей и др.

Основным методом исследования углеводородов нефти является газовая хроматография.

Газовая хроматография – метод разделения летучих соединений, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых является неподвижной, а другая – газ, протекающий через неподвижную фазу. Неподвижная фаза представляет собой нелетучую жидкость, которая нанесена на твердый сорбент. Самым эффективным детектором, применяемым для идентификации углеводородов нефти является масс-селективный детектор. В этом случае метод анализа называется хромато-масс-спектрометрическим. Данный метод позволяет не только определить наличие тех или иных компонентов нефти, но и установить строение и структуру их молекул.

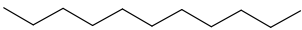

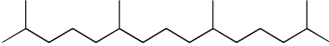
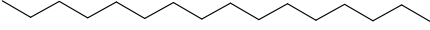

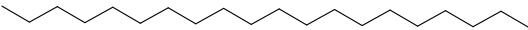

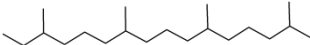
Очень большое значение имеет хроматографический анализ насыщенной и ароматической фракций, в результате которого получают сведения об их качественном и количественном компонентном составе. Хроматография смол и асфальтенов обычно не проводится, так как они содержат высокомолекулярные соединения, которые могут необратимо отложиться на неподвижной фазе, в связи с чем хроматографическая колонка придет в негодность.

Предельные углеводороды

Предельные углеводороды являются основными компонентами насыщенной фракции нефти. В зависимости от строения молекул предельные углеводороды могут быть классифицированы на несколько групп, самые важные из которых: нормальные алканы - с неразветвленным углеводородным скелетом, изопреноидные алканы - состоящие из изопреновых фрагментов, циклоалканы (нафтены) - молекулы которых содержат один или несколько циклов. Некоторые представители перечисленных групп приведены в таблице 2.

Таблица 2

Примеры насыщенных углеводородов, встречающихся в нефтях

| Нормальные алканы | Циклоалканы (нафтены) | Изопреноидные алканы |
|--|---|--|
|  Ундекан ($C_{11}H_{24}$) |  Циклопентан |  Пристан |
|  Гексадекан ($C_{16}H_{34}$) |  Циклогексан | |
|  Эйкозан ($C_{20}H_{42}$) |  1,2- диметилциклогексан |  Фитан |

Кроме того, насыщенная фракция нефти содержит целый ряд сложных по строению и структуре углеводородов, которые, безусловно, являются хемотропными. Их молекулы содержат несколько циклопентановых и циклогексано-

вых колец, а также различные заместители, поэтому их можно отнести к классу нафтенов. Яркими представителями этих углеводородов являются стераны и гопаны.

Существует целый ряд классических геохимических показателей, рассчитываемых на основе относительного содержания тех или иных компонентов нефти. Эти показатели (или коэффициенты) находят широкое применение в органической геохимии. В таблице 3 приведены самые распространенные геохимические коэффициенты с указанием наименования и формулы для расчета.

Таблица 3

Некоторые геохимические показатели, применяемые в органической геохимии

| Наименование, обозначение | Формула | Геохимическая интерпретация | |
|---|--|--|---|
| Отношение при- стан/фитан, Pr/Ph | Pr/Ph | Условия накопления и тип исходно- го органиче- ского веще- ства | При Pr/Ph < 1 преобладают вос- становительные условия осадко- накопления |
| Отношение высо- комолекулярных н- алканов к низкомо- лекулярным, TAR | $TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ | | Высокие значе- ния TAR указы- вают на терри- генный тип ис- ходного органи- ческого вещества |
| Коэффициент не- четности, CPI | $CPI = 2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / (C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30})$ | Степень тер- мической зрелости нефти | Значения CPI < 1 характерны для нефтей с низкой термической зре- лостью |
| Отношение при- стан/н-C17 | Pr/н-C17 | | Высокие значе- ния коэффициен- тов Pr/н-C17 и Ph/н-C18 харак- терны для незре- лых нефтей |
| Отношение фи- тан/н-C18 | Ph/н-C18 | | |

Приведенные в таблицы биомаркерные показатели являются классическими в органической геохимии. Однако их всегда следует использовать совместно с другими методами исследования нефти и горных пород, так как большинство сопутствующих процессов (например, миграция или биodeградация флюидов) могут оказывать влияние на указанные коэффициенты.

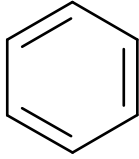
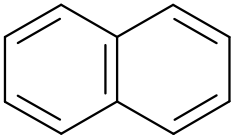
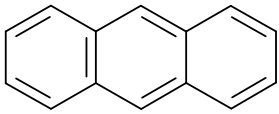
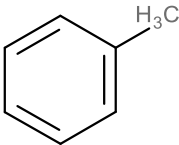
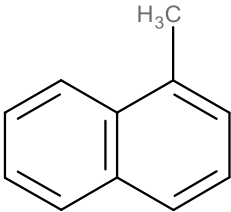
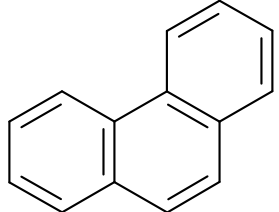
В целом же набор таких коэффициентов является уникальным для той или иной нефти, поэтому такую совокупность геохимических соотношений часто называют «fingerprinting», что дословно переводится как «отпечатки пальцев». Технология «fingerprinting» широко используется для корреляции «нефть - нефть», «нефть – органическое вещество пород» и служит мощным инструментом при решении ряда как фундаментальных, так и прикладных задач органической геохимии.

Ароматические углеводороды

Как уже было сказано, ароматические соединения являются преобладающими компонентами ароматической фракции нефти. Они представляют собой циклические соединения, имеющие в своем составе ароматическую систему. В таблице 4 приведены некоторые представители ароматических углеводородов.

Таблица 4

Примеры ароматических углеводородов, встречающихся в нефтях

| Моноароматические | Диароматические | Триароматические |
|--|--|---|
|  Бензол |  Нафталин |  Антрацен |
|  Толуол |  1-метил нафталин |  Фенантрен |

| | | |
|---|---|---|
|  <p>Ортоксилол</p> |  <p>1,2-диметил нафталин</p> |  <p>9-метил антрацен</p> |
|---|---|---|

Важно отметить, что ароматические углеводороды не биосинтезируются в живых организмах, в связи с чем одной из главных причин их накопления в процессе катагенеза является преобразование насыщенных и нафтеновых углеводородов. Такое преобразование называется ароматизацией и часто сопровождается такими процессами, как алкилирование, деалкилирование, изомеризацией и др. В результате ароматизации хемофоссилий, например, стеранов и гопанов образуются ароматические соединения (стероиды и гопаноиды), которые сохраняют свое строение углеродного скелета.

Повышение содержания ароматических соединений в нефти часто связывают с распадом смол, которые содержат в своей структуре конденсированные ароматические системы. В связи с этим, результаты хроматомасс-спектрометрического анализа ароматической фракции необходимо сопоставлять с групповым составом нефти.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННОЙ ФРАКЦИЙ НЕФТИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Цель работы

Научиться проводить хроматомасс-спектрометрический анализ насыщенной фракции нефти и обрабатывать полученные данные.

Ход работы

Проведение измерений

На рисунке 4 изображен хроматомасс-спектрометр «Хроматэк Кристалл 5000-ISQ». Он состоит из следующих узлов:

- инжектор (испаритель) – устройство для ввода пробы;
- хроматографическая колонка – на данном приборе установлена капиллярная колонка CR-5MS, длиной 30 метров;
- устройство детектирования – масс-селективный детектор ThermoFisherISQ.

Капиллярная колонка установлена в термостат, температура которого определяется программой:

- подъем температуры от 100 до 150°C, со скоростью 12,5°C/мин
- подъем температуры от 150 до 300°C, со скоростью 3°C/мин
- изотермический режим при температуре 300°C – до конца анализа.

Общее время анализа – 70 минут.

При выполнении измерений выполняют следующие операции:

Хроматомасс-спектрометр включают и выводят на рабочий режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Раствор насыщенной фракции нефти в хлороформе, объемом 1 мкл вводят в хроматографическую колонку с помощью микрошприца через инжектор хроматографа.

По окончании анализа программное обеспечение хроматомасс-спектрометра сохраняет результаты в виде хроматограммы и набора масс-спектров, которые формируются в один общий файл.



Рис. 4. Хроматомасс-спектрометр с масс-селективным детектором «Хроматэк Кристалл 5000-ISQ»

Обработка результатов анализа

Как уже было сказано, насыщенная фракция стандартной нефти содержит несколько гомологических рядов углеводородов. Наибольшую часть из них составляют углеводороды C_{10} - C_{35} нормального строения. На рисунке 5 приведена типичная хроматограмма насыщенной фракции нефти.

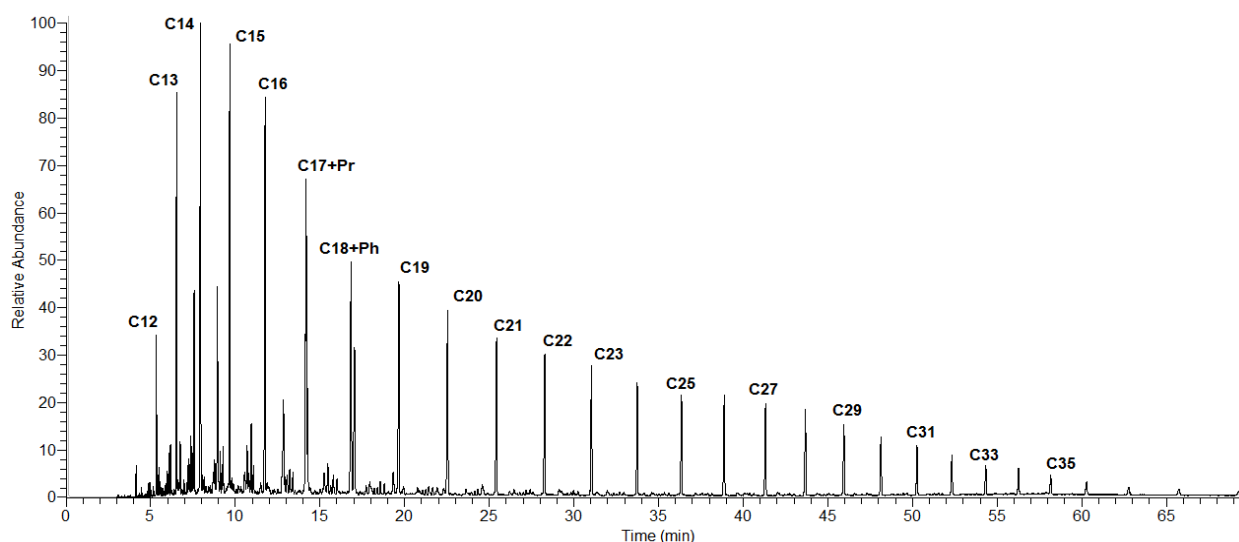


Рис. 5. Типичная хроматограмма насыщенной фракции нефти

Идентификацию веществ производят по масс-спектрам, которые соотносятся с данными библиотеки стандартов, входящей в комплект программного обеспечения хроматомасс-спектрометра. Также можно качественно определять отдельные компоненты по времени удерживания. Для каждого пика находят площадь, либо высоту, с помощью программного обеспечения хроматомасс-спектрометра.

Для измерения интенсивностей пристана и фитана необходимо использовать увеличенный фрагмент хроматограммы, так как они выходят практически одновременно с н-алканами C₁₇ и C₁₈ соответственно.

Результаты анализа заносятся в таблицу:

| Соединение | C ₁₂ | C ₁₃ | C ₁₄ | C ₁₅ | C ₁₆ | C ₁₇ | C ₁₈ | C ₁₉ | C ₂₀ | C ₂₁ | C ₂₂ | C ₂₃ |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Высота пика, мм | | | | | | | | | | | | |

| C ₂₄ | C ₂₅ | C ₂₆ | C ₂₇ | C ₂₈ | C ₂₉ | C ₃₀ | C ₃₁ | C ₃₂ | C ₃₃ | C ₃₄ | C ₃₅ | Σ всех пиков |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| | | | | | | | | | | | | |

Исходя из результатов анализа, вычисляют геохимические коэффициенты: Pr/Ph, TAR, CPI, Pr/н-C17, Ph/н-C18 для исследуемого образца нефти.

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются биомаркеры, содержащиеся в нефти от преобразованных углеводородов?
2. В чем сущность метода газовой хроматографии?
3. К какому классу соединений относятся пристан и фитан?
4. Какова геохимическая интерпретация коэффициентов Pr/Ph, TAR, CPI, Pr/н-C17, Ph/н-C18?
5. Что такое ароматизация углеводородов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aske, N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis: Ph.D. thesis. – Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 2002. – 58 p.
2. ASTM D 4124 – 09. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions; Publication Date 2009-07-01. – West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International. – 8 p.
3. Гордадзе, Г.Н. Углеводороды нефти и их анализ методом газовой хроматографии: учебное пособие / Г.Н. Гордадзе, М.В. Гируц, В.Н. Кошелев – М.: МАКС Пресс, 2010. – 240с.
4. Петров А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 264с.
5. Peters, K., The Biomarker Guide: in 2 volumes / K. Peters, C. Walters, J. Moldowan; Cambridge University Press. – Cambridge, 2005. – 1132 pp. – V. 2